

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

**特開平7-148895**

(43)公開日 平成7年(1995)6月13日

|                          |       |         |     |        |
|--------------------------|-------|---------|-----|--------|
| (51)Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号  | 府内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
| B 3 2 B 27/10            |       | 8413-4F |     |        |
| B 6 5 D 1/09             |       |         |     |        |
| 5/56                     | D     |         |     |        |
| C 0 8 F 4/642            | M F G |         |     |        |

B 6 5 D 1/00 B

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全5頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-300398

(22)出願日 平成5年(1993)11月30日

(71)出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72)発明者 土屋 博隆

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74)代理人 弁理士 石川 泰男

(54)【発明の名称】 紙容器

(57)【要約】

【目的】 内容物への移臭がなくしたがって官能的に良好な紙容器を提供する。

【構成】 紙容器の最内層を、シングルサイト触媒を用いて重合したエチレン- $\alpha$ オレフィン共重合体層とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シングルサイト触媒を用いて重合したエチレン- $\alpha$ オレフィン共重合体層を最内層とすることを特徴とする紙容器。

【請求項2】  $\alpha$ オレフィンが、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、デセンから選ばれる一または二以上であることを特徴とする請求項1記載の紙容器。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は紙容器に関し、特に、紙容器の最内層として、シングルサイト触媒を用いて得られるエチレン- $\alpha$ オレフィン共重合体を用いたことを特徴とする紙容器に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 一般に、液体用紙容器は、内容物の保存性、容器としての強度等を確保するため各種の積層体を用いて形成される。そして、この液体用紙容器に用いられる積層体としては、ポリエチレン(PE)/紙/PE/PE/紙/PE/AI/PE、PE/紙/PE/AI/ポリエスレル(PET)/PE等の積層体が知られており、また現在においても汎用されている。

【0003】 従来、液体用紙容器の最内層としては、一般に高圧法(低密度)ポリエチレンが用いられている。これはヒートシールしやすく、加工も容易なためである。また、水や酒のようにポリエチレン臭を嫌う場合には、高圧法低密度ポリエチレンよりも良好であるため、液体用紙容器の最内層として、チーグラー触媒(活性点が複数なのでマルチサイト触媒と呼ばれる)を用いて得られるエチレン- $\alpha$ オレフィン共重合体フィルムが用いられることがある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、液体用紙容器の最内層として高圧法低密度ポリエチレンを使用した場合にあっては、高圧法低密度ポリエチレンに含まれる低分子量物が紙容器内の内容物に移行し、内容物の味覚が変化する問題がある。特に、内容物が酒、焼酎、ウイスキー、ミネラルウォーターなどの場合には、この問題は深刻である。

【0005】 また、高圧法低密度ポリエチレンに含まれる低分子量物が原因で、このフィルムの滑性が悪く、加工上支障があり、フィルムの滑性を良くするために滑剤を添加すると、滑剤が内容物に移行し、内容物の味覚が変化するという問題がある。

【0006】 また、液体用紙容器の最内層として、チーグラー触媒を用いて得られるエチレン- $\alpha$ オレフィン共重合体フィルムを用いる場合にあっては、このフィルムはシール温度が高く加工性に問題があり、この加工性を良くするためにフィルムの密度を低くすると、低分子量

物が多くなり、この結果、フィルムの滑性が悪く、加工上支障があり、フィルムの滑性を良くするために滑剤を添加すると、滑剤が内容物に移行し、内容物の味覚が変化するという問題がある。

【0007】 本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであり、内容物への移臭がなくしたがって官能的に良好な紙容器の提供を目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明の紙容器は、シングルサイト触媒を用いて重合したエチレン- $\alpha$ オレフィン共重合体層を最内層とした構成としてある。

【0009】 また、本発明の紙容器は、好ましくは、上記本発明の紙容器において、 $\alpha$ オレフィンを、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、デセンから選ばれる一または二以上とした構成としてある。

## 【0010】

【作用】 本発明の紙容器においては、シングルサイト触媒を用いて重合したエチレン- $\alpha$ オレフィン共重合体層を最内層として用いた構成としてあり、このシングルサイト触媒を用いて重合したエチレン- $\alpha$ オレフィン共重合体は、分子量分布が狭く、低分子量物の含有量が非常に少ないため、内容物への移臭がなく、したがって官能的に良好な紙容器が得られる。

【0011】 また、シングルサイト触媒を用いて重合したエチレン- $\alpha$ オレフィン共重合体は、滑剤を添加しなくてもフィルムの滑性が良好であるため、加工し易く紙容器の製造が容易となる。同時に、滑剤を添加した場合に生ずる問題がない。

【0012】 さらに、シングルサイト触媒を用いて重合したエチレン- $\alpha$ オレフィン共重合体は、低温ヒートシール性に優れ、充填機械適性が良好であるため、紙容器の製造が非常に容易となる。

【0013】 以下、本発明の紙容器について詳細に説明する。本発明の紙容器は、シングルサイト触媒(SSC)を用いて重合したエチレン- $\alpha$ オレフィン共重合体層を紙容器の最内層として用いた構成としてある。

【0014】 ここで、シングルサイト触媒(メタロセン触媒、いわゆるカミンスキ触媒を含む)は、活性点が均一(シングルサイト)であるという特徴を持つ。このシングルサイト触媒は、メタロセン系遷移金属化合物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒であり、無機物に担持されて使用されることもある。

【0015】 ここで、メタロセン系遷移金属化合物としては、例えば、IVB族から選ばれる遷移金属[チタニウム(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)]に、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、テトラヒドロインデニル基、置換テトラヒドロインデニル基、

フルオニル基または置換フルオニル基が1乃至2結合しているか、あるいは、これらのうちの二つの基が共有結合で架橋したものが結合しており、他に水素原子、酸素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アセチルアセトナート基、カルボニル基、窒素分子、酸素分子、ルイス塩基、ケイ素原子を含む置換基、不飽和炭化水素等の配位子を有するものが挙げられる。

【0016】また、有機アルミニウム化合物としては、アルキルアルミニウム、または鎖状あるいは環状アルミニノキサン等が挙げられる。ここで、アルキルアルミニウムとしては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムオリド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。

【0017】また、鎖状あるいは環状アルミニノキサンは、アルキルアルミニウムと水を接触させて生成される。例えば、重合時にアルキルアルミニウムを加えており、後に水を添加するか、あるいは、錯塩の結晶水または有機・無機化合物の吸着水とアルキルアルミニウムとを反応させることで得られる。

【0018】上記シングルサイト触媒を担持させる無機物としては、シリカゲル、ゼオライト、珪藻土等が挙げられる。重合方法としては、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、気相重合等が挙げられ、また、これらの重合はバッチ法であっても連続法であっても良い。

【0019】重合条件は、通常、重合時間 -100～250℃、重合時間 5分～10時間、反応圧力 常圧 300kg/cm<sup>2</sup> である。エチレンと共に重合されるモノマーであるαオレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、デセン等が挙げられる。これらのαオレフィンは単独で使用してもよく、二以上を組み合わせて使用しても良い。

【0020】αオレフィンの混合比率は、1～50モル%とすることが好ましい。なお、エチレン-αオレフィン共重合体には、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、アンチブロッキング剤、滑剤（脂肪酸アミド）、難燃化剤、無機および有機充填剤、染料、顔料、などを適宜添加してもよい。

【0021】上記シングルサイト触媒を用いて重合したエチレン-αオレフィン共重合体の物性は、例えば、分子量  $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ 、密度 0.89～0.95 (g/cm<sup>3</sup>)、メルトイソインデックス [MI] 0.1～5.0である。

【0022】本発明は紙容器は、紙容器の最内層として、上述したようなシングルサイト触媒を用いて得られ

るエチレン-αオレフィン共重合体層を用いたことを特徴とするものであり、紙容器の最内層以外の層構成に関しては特に制限されるものではない。すなわち、最内層以外の層構成としては種々の態様のものが考えられる。

【0023】この様に本発明の紙容器を形成するための積層体としては種々の態様のものが考えられるが、この積層体の例を図1～3に示す。図1に示す積層体は、PE層（最外層）2/紙基材1/シングルサイト触媒を用いて得られるエチレン-αオレフィン共重合体層（最内層）3からなる。

【0024】ここで、最外層のPE層2としては、例えば、高圧法低密度ポリエチレンが用いられる。PE層2の厚さは5～50μm程度が適当である。また、PE層2の表面には、印刷適性を付与するためにコロナ処理を施すことが好ましい。紙基材1の坪量は100～500g/m<sup>2</sup>程度が適当である。シングルサイト触媒を用いて得られるエチレン-αオレフィン共重合体層3の貼合方法としては、押出しラミネーション法、Tダイ法、あるいは、インフレーション法によりフィルムとしたものをドライラミネーション又はサンドラミネーションする方法等が挙げられる。

【0025】図2に示す積層体は、PE層（最外層）2/紙基材1/エチレン-メタクリル酸共重合体層4/アルミ箔5/エチレン-メタクリル酸共重合体層4/シングルサイト触媒を用いて得られるエチレン-αオレフィン共重合体層（最内層）3からなる。

【0026】ここで、PE層2、紙基材1およびシングルサイト触媒を用いて得られるエチレン-αオレフィン共重合体層3に関しては上記図1に示す積層体の場合と同様である。アルミ箔5の厚さは5～40μm程度が適当である。なお、エチレン-メタクリル酸共重合体層4は、アルミ箔と紙基材とを押出しラミネーションにより接着するために用いられる。エチレン-メタクリル酸共重合体層4の厚さは5～50μm程度が適当である。

【0027】図3に示す積層体は、PE層（最外層）2/紙基材1/エチレン-メタクリル酸共重合体層4/アルミ箔5/二軸延伸ポリエチレンテレフタレート（PET）層6/シングルサイト触媒を用いて得られるエチレン-αオレフィン共重合体層（最内層）3からなる。

【0028】ここで、PE層2、紙基材1、エチレン-メタクリル酸共重合体層4、アルミ箔5およびシングルサイト触媒を用いて得られるエチレン-αオレフィン共重合体層3に関しては上記図2に示す積層体の場合と同様である。二軸延伸PET層6の厚さは7～25μm程度が適当である。

【0029】なお、上記図2および図3に示す積層体においては、アルミ箔5と二軸延伸ポリエチレンテレフタレート層6の代わりに、バリアー性フィルムとして、シリカ蒸着フィルム（例えば、シリカ蒸着PET）等を用いてもよい。

【0030】上記図1～3に示すような積層体を用いて形成される本発明の紙容器は、ゲーベルトップ型、フラットトップ型、箱型等の様々な形状に組立てられる。この場合、積層体シートを紙容器の展開図通りに打ち抜いた後、ゲーベルトップ型およびフラットトップ型にあっては、胸部をフレームシールまたはホットエアーシールにより貼合して、充填機内で製箱する。また、箱型にあっては、積層体シートを打ち抜いた後、これをロール状にして充填機に供給し、シールを行って製箱することが多い。なお、図3に示すような積層体を用いる場合には、積層体シートの端面が内容物と接触しないように、スカイプヘミングのテープ貼りなどにより積層体シートの端面を被覆するといよ。

【0031】上記本発明の紙容器の用途は特に限定されないが、例えば、酒、焼酎、ワイン、ジュース、牛乳などの飲料、醤油、味醂（みりん）、ドレッシング、めんつゆなどの調味料、洗剤、オイル、ワックス、塗料、接着剤などの化学製品用の紙容器として好適に使用される。また、本発明の紙容器の用途は液体用のものに限定されない。

### 【0032】

【実施例】以下、実施例にもとづき本発明をさらに具体的に説明する。

#### 実施例1

図1に示すように、坪量270g/m<sup>2</sup>の紙基材の表面に、高圧法低密度ポリエチレン（密度d:0.927g/cm<sup>3</sup>、メルトインデックス[M1]:4）を25μmの厚さで押出しコーティングした。次いで、紙基材のもう一方の表面に、シングルサイト触媒（カミンスキ触媒：ニ塩化ジルコノセンとメチルアルモキサン（モル比1:800）を組合せた触媒）を重合反応器に注入して重合したエチレン-1-ヘキセン共重合体（d:0.920g/cm<sup>3</sup>、[M1]:4）を40μmの厚さで押出しコーティングして製箱用積層体シートを形成した。そして、この製箱用積層体シートを用いて内容積1リットルのゲーベルトップ型紙容器を作製した。

#### 実施例2

図3に示すように、カミンスキ触媒を用いて重合したエチレン-1-ヘキセン共重合体（d:0.925g/cm<sup>3</sup>、[M1]:1）をインフレーション法により60μmの厚さのフィルムとした。そしてこのフィルムを、厚さ9μmのアルミ箔と厚さ12μmの二軸延伸PETとを二液硬化型ウレタン接着剤でドライラミネーションした積層フィルムの二軸延伸PET側に、ドライラミネーションした。得られた積層体のアルミ箔側に、厚さ30μmのエチレン-メタクリル酸共重合体層（ニューケレル1180C：三井デュポンケミカル社製）を介して、坪量340g/m<sup>2</sup>の紙基材の一方の表面に、サンドラミネーションした。さらに、紙基材のもう一方の表面に、高圧法低密度ポリエチレン（ミラソンL6P：三

井石油化学社製）（密度d:0.923g/cm<sup>3</sup>、[M1]:3.7）を30μmの厚さで押出しコーティングして製箱用積層体シートを形成した。そして、この製箱用積層体シートを用いて内容積1リットルのゲーベルトップ型紙容器を作製した。なお、製箱用積層体シートの端面が内容物と接触しないようにするために、胸部を貼合する際に、積層体シートの端面をスカイプヘミングテープ貼りによって被覆した。

#### 比較例1

紙基材の両面に、高圧法低密度ポリエチレン（密度d:0.923g/cm<sup>3</sup>、[M1]:3.7）を押出しコーティングし、シングルサイト触媒（カミンスキ触媒）を用いて重合したエチレン-1-ヘキセン共重合体を使用しなかったこと以外は実施例1と同様にして、内容積1リットルのゲーベルトップ型紙容器を作製した。

#### 比較例2

実施例2におけるカミンスキ触媒を用いて重合したエチレン-1-ヘキセン共重合体フィルムの代わりに、インフレーション法による厚さ60μmの高圧法低密度ポリエチレン（密度d:0.925g/cm<sup>3</sup>、[M1]:2）フィルムを使用したこと以外は実施例2と同様にして、内容積1リットルのゲーベルトップ型紙容器を作製した。

#### 比較例3

実施例2におけるカミンスキ触媒を用いて重合したフィルムの代わりに、インフレーション法による厚さ60μmのチグラー触媒により重合されたエチレン-4メチルペンチ-1共重合体（d=0.920[M1]=2）フィルムを使用したこと以外は実施例2と同様にして、内容積1リットルのゲーベルトップ型紙容器を作製した。

【0033】なお、上記実施例1～2および比較例1～3において、密度dはASTM D1505、メトイントインデックス[M1]はASTM D1238にそれぞれ準拠して測定を行なった。

#### 官能評価

実施例1～2および比較例1～2で得られた内容積1リットルのゲーベルトップ型紙容器に、ミネラルウォーターを80℃で充填し、40℃の温度下で1週間保存後、官能評価を実施した。この結果、実施例1～2の紙容器内のミネラルウォーターは異臭もせず良好であったが、比較例1～2の紙容器内のミネラルウォーターは異臭がした。

#### 【0034】

【発明の効果】以上に詳述したとおり、本発明の紙容器は、シングルサイト触媒を用いて重合したエチレン-αオレフィン共重合体を最内層として用いた構成としてあり、このシングルサイト触媒を用いて重合したエチレン-αオレフィン共重合体は、分子量分布が狭く、低分子量物の含有量が非常に少ないと、内容物への移臭がな

く、したがって官能的に良好な紙容器が得られる。

【0035】また、シングルサイト触媒を用いて重合したエチレン- $\alpha$ オレフィン共重合体は、滑剤を添加しなくてもフィルムの滑性が良好であるため、加工し易く紙容器の製造が容易となる。同時に、滑剤を添加した場合に生ずる問題がない。

【0036】さらに、シングルサイト触媒を用いて重合したエチレン- $\alpha$ オレフィン共重合体は、低温ヒートシール性に優れ、充填機械適性が良好であるため、紙容器の製造が非常に容易となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の紙容器を形成するための積層体の一例を示す部分断面図である。

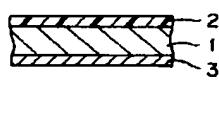
【図2】本発明の紙容器を形成するための積層体の他の例を示す部分断面図である。

【図3】本発明の紙容器を形成するための積層体の他の例を示す部分断面図である。

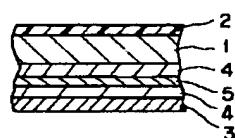
【符号の説明】

- 1…紙基材
- 2…P E層
- 3…シングルサイト触媒を用いて得られるエチレン- $\alpha$ オレフィン共重合体層
- 4…エチレン-メタクリル酸共重合体層
- 5…アルミ箔
- 6…二軸延伸ポリエチレンテレフタレート(P E T)層

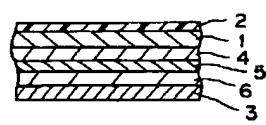
【図1】



【図2】



【図3】




---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C 08 F 10/00

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所